

水素利用等先導研究開発事業
/炭化水素等を活用した二酸化炭素を排出しない水素製造技術開発
/メタン直接分解による水素製造技術開発

発表者名 伊原良碩
団体名 株式会社伊原工業
学校法人東京理科大学
愛知県（あいち産業科学技術総合センター）
国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学

発表日 2022年7月29日

連絡先
株式会社伊原工業
E-mail: ihara@ihara-inc.com
TEL: 0533-72-2171

1. 期間

開始 : 2021年4月

終了（予定） : 2023年3月

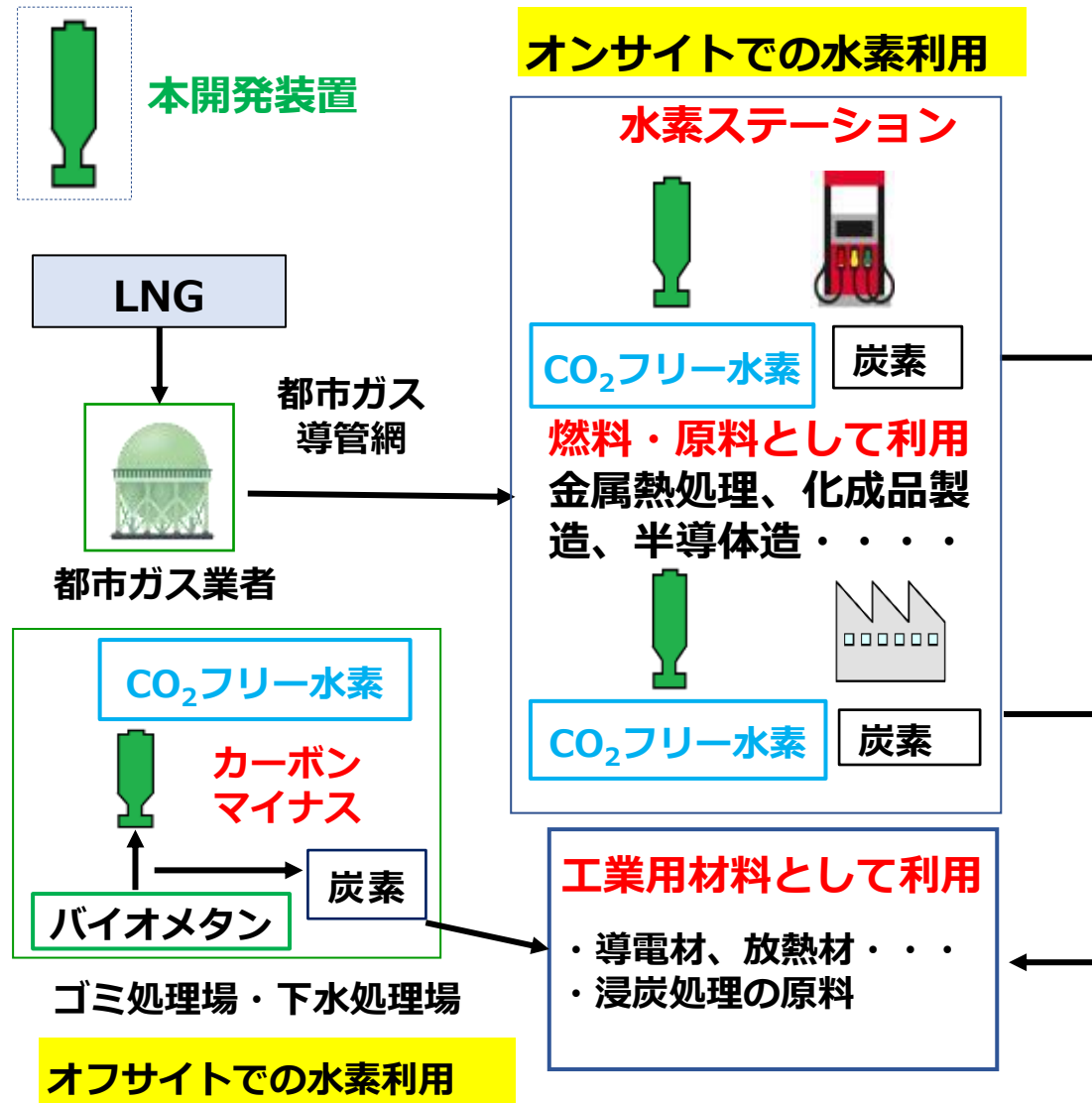
2. 最終目標

- メタン直接分解反応装置の熱効率を向上させる。
確認のために1ヵ月以上の耐久試験（DSS）により検証する。
- 生成炭素の特性解析と幅広い利用方法の検討。
- Cuを添加したNi薄膜触媒の原子構造の研究。

3. 成果・進捗概要

- メタン分解反応は触媒の境界膜付近で起きている。そこで、原料ガスの予熱をなくし、輻射熱で板状の金属構造体触媒を直接加熱することにより、反応炉のエネルギー効率を大幅に高めた。
- 反応炉温度700°C、生成ガス中の水素濃度60%をDSS運転にて30日間以上持続するという目標を達成。
- 生成炭素の工業材料利用に目処を付けた。
- 金属板触媒の表面がナノサイズに微細化する現象をシミュレーションで確認した。

1. 事業の位置付け・必要性



天然ガスやバイオメタン等の炭化水素から、
二酸化炭素を排出しない水素製造技術の開発



- 二酸化炭素を固体炭素として排出するので、CCS方式と違い立地条件の制約が少ない。また、二酸化炭素の保管コストも安い。
- 金属触媒板を用いるので、純度の高い生成炭素が得られ、有価値化しやすい。
- 都市ガス導管網を利用したオンサイトでのCO₂フリー水素の利用が可能となる。

2. 研究開発マネジメントについて

● 研究開発の目標と目標設定の考え方

目標： **反応温度700℃**において**水素収率60%**を達成

【反応温度と水素収率の数値目標設定理由】

- メタンの熱分解における理論水素平衡濃度は、700℃で85%程度である。
- 反応炉の材質等の制約、ガス加熱を想定した場合の炉内温度から上限の700℃に設定。
- 金属触媒等の交換等無しで、DSS運転にて1カ月以上連続して達成できる反応炉を開発。

● 研究開発のスケジュール

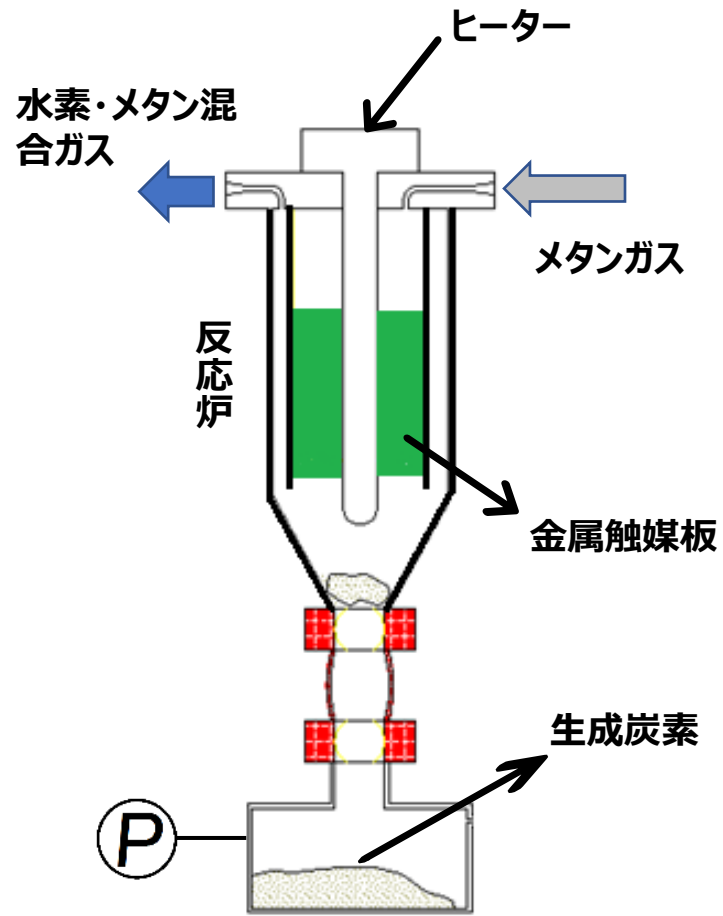
2022年2月までに反応温度700℃、生成ガスの水素収率60%を達成する。

● 研究開発の実施体制

- | | |
|-------------------|--------------------------|
| ①反応装置の熱効率の向上 | (株式会社伊原工業) |
| ②生成炭素および生成ガスの特性解析 | (愛知県 (あいち産業科学技術総合センター)) |
| ③Ni膜触媒の原子構造研究 | (学校法人東京理科大学) |
| ④Ni膜触媒によるメタン分解の研究 | (国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学) |

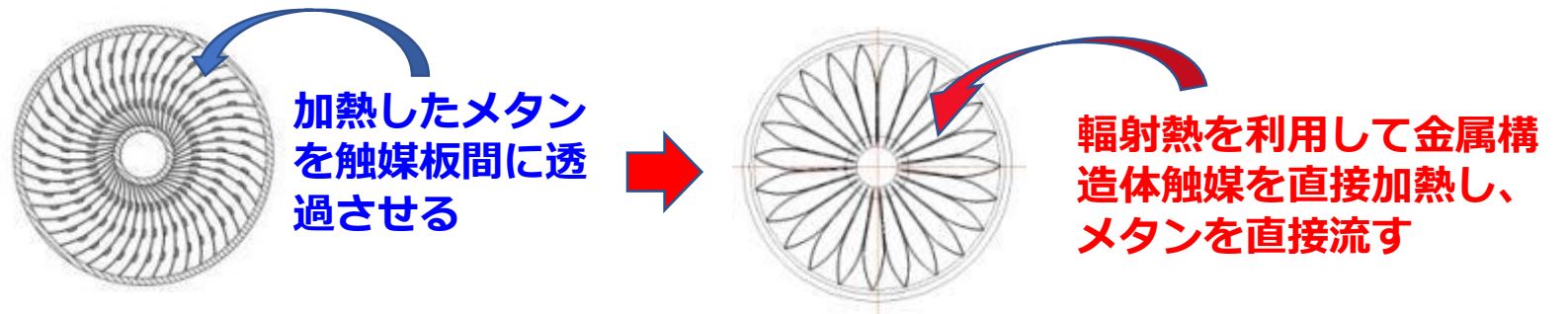
3. 研究開発成果について

■ メタン直接分解反応装置の熱効率向上



メタン供給圧力 : 0.3MPa
メタン流量 : 1L/min

メタンを加熱 → 金属触媒板を直接加熱 → エネルギー効率の向上



ヒーター（固体）によりメタン（気体）全体を対流加熱するためエネルギー効率が悪い

分解反応が発生している触媒境界付近のみを輻射により加熱

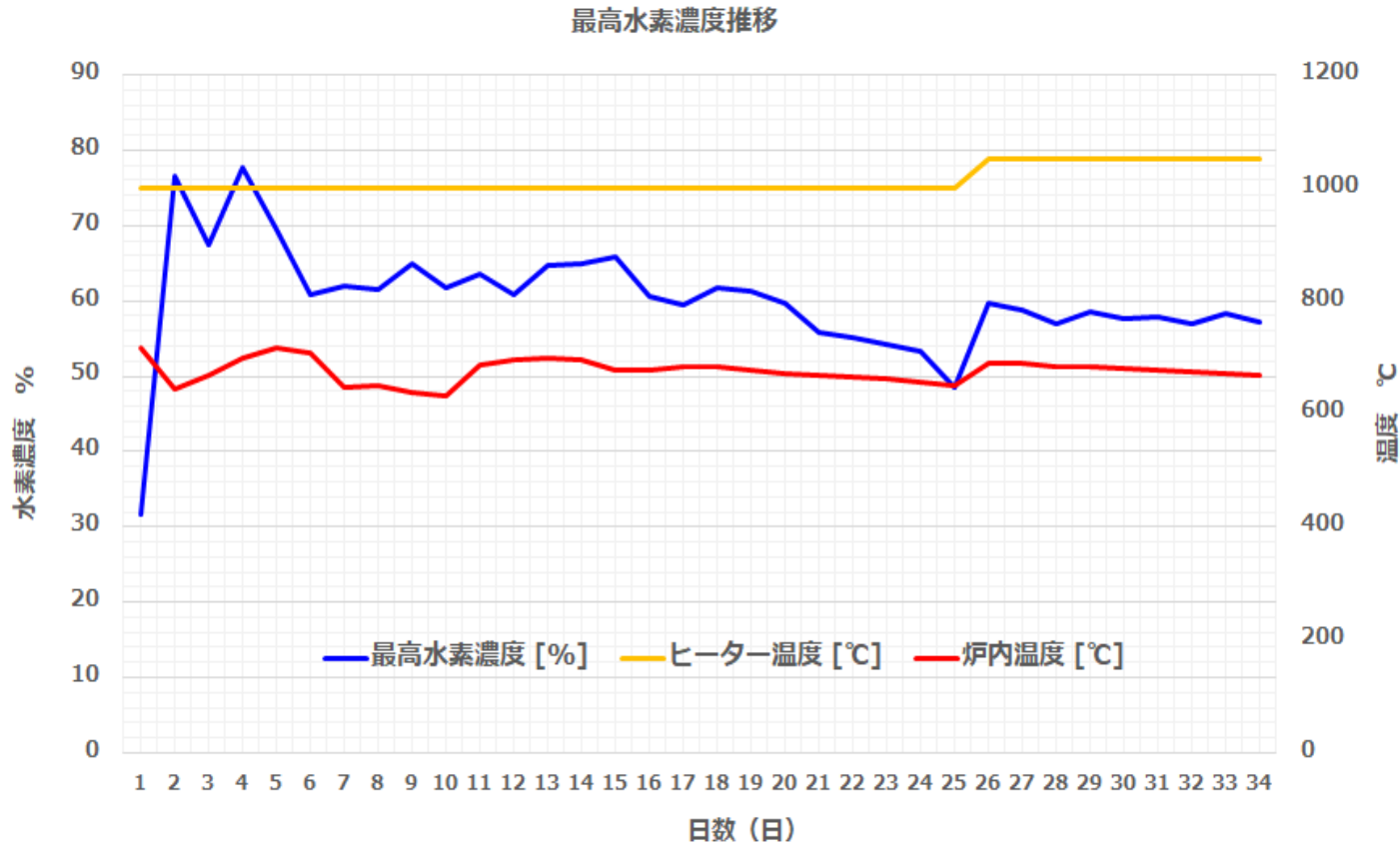
同一反応炉による、同一条件の試験の結果

反応炉温度650℃・水素濃度10% → 反応炉温度680℃・水素濃度58%

メタン直接分解は吸熱反応でもあり、触媒への効果的な熱供給は非常に重要である。

3. 研究開発成果について

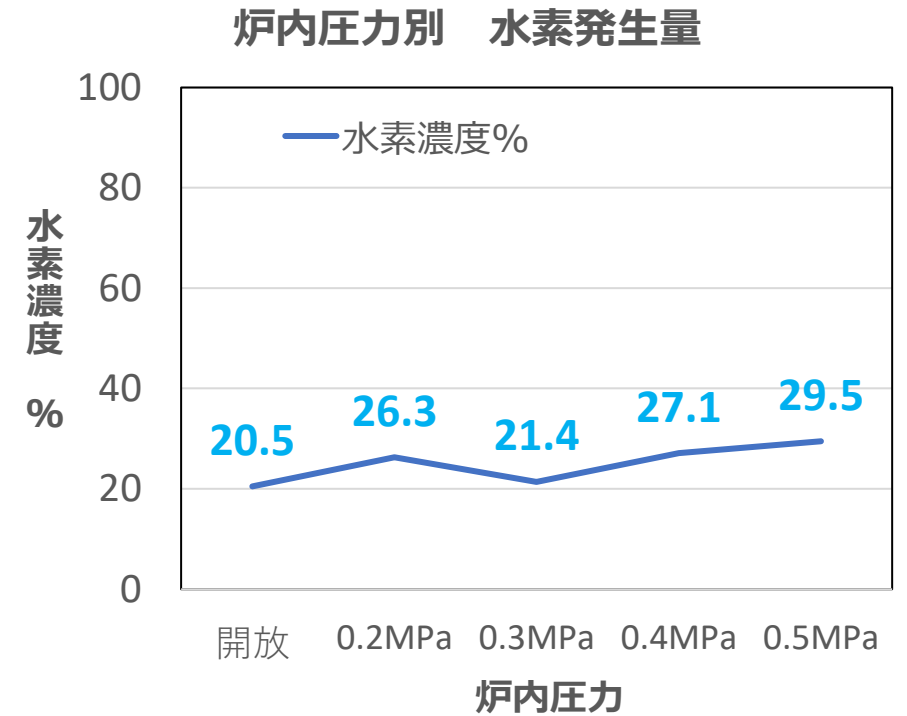
● DSS運転（1日8時間稼働）による34日間連続運転結果



0.6t*98*550 = 14枚
 メタン供給圧力：0.3MPa
 メタン流量：2L/min

**反応炉温度が700°C近辺で水素濃度60%を維持。
 金属触媒の能力低下はあまりなかった。**

● 反応炉圧力の昇圧による影響



反応炉内圧力を上げると、平衡移動の法則により水素濃度が低下するのではと予想したが、水素濃度はむしろ向上した。圧力上昇に伴い、メタンが板触媒のミクロ孔まで到達するからではないかと推測される。

3. 研究開発成果について

■ 生成炭素の特性解析と幅広い利用方法の検討

金属触媒を利用している関係上、生成炭素中に微量の触媒金属が残留する。その残留金属の状況を調査した。メタン直接分解反応炉の炉内圧力を上げた場合に、圧力上昇が生成炭素に与える影響を調査した。

重量法にて生成炭素中の金属含有率測定

サンプル量：約500mg 温度：900℃ 保持時間：3h



炉内の状況

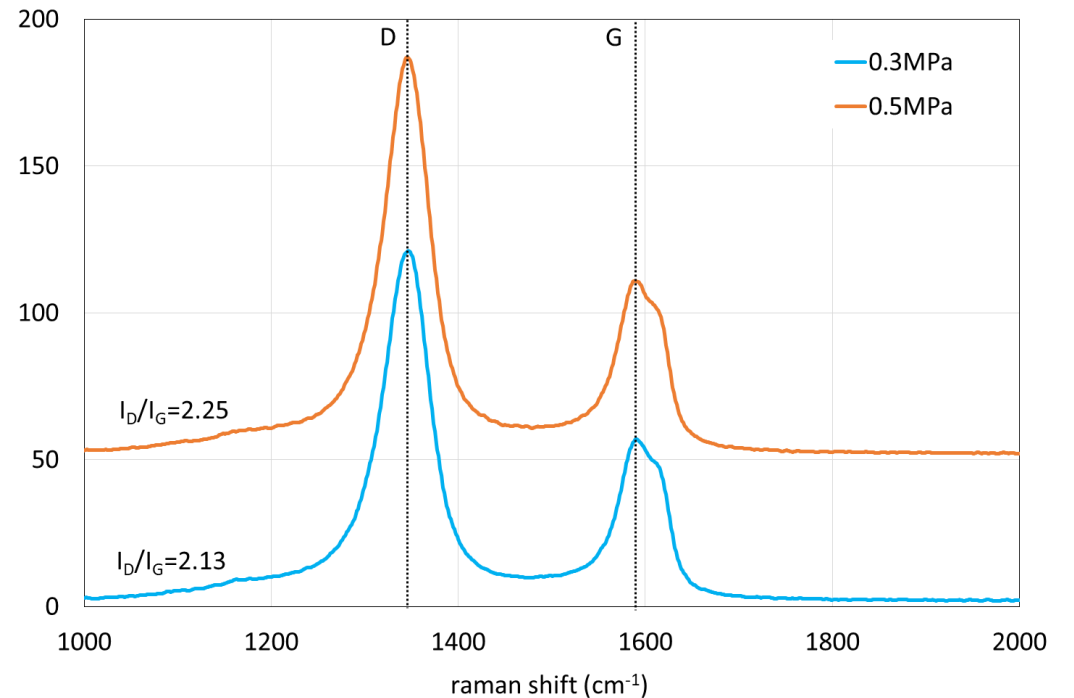


燃焼後のるつぼ

サンプル数：各3個の平均値

反応炉内圧力	0.3MPa	0.5MPa
残差率平均 (%)	0.82	1.71

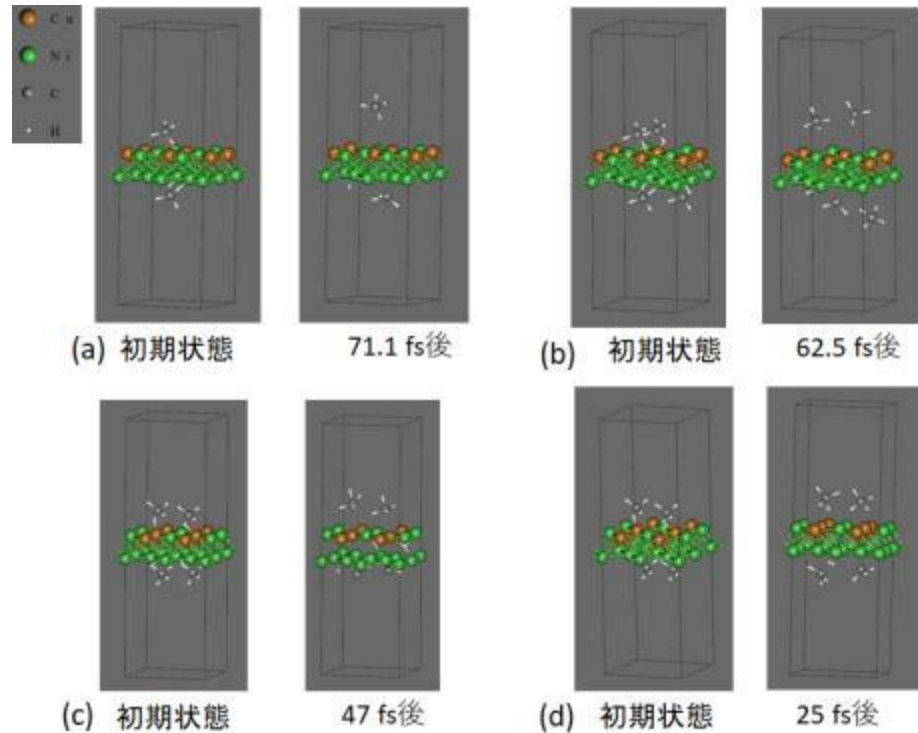
反応炉内圧力の違いによる生成炭素（ラマン分光分析）



3. 研究開発成果について

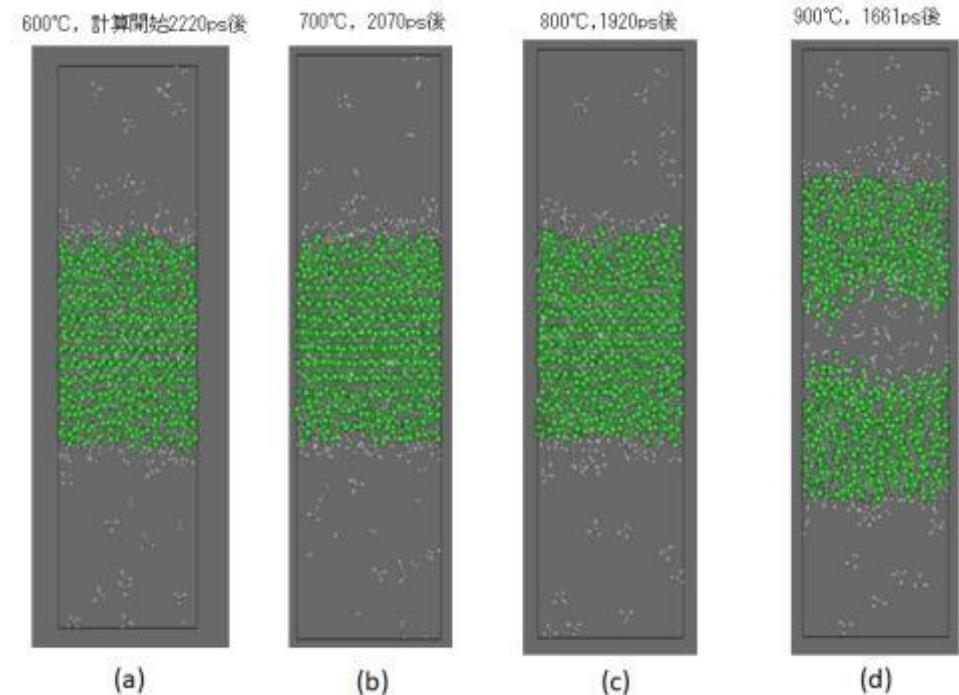
■ Cuを添加したNi薄膜触媒の原子構造研究

第一原理計算によると、下面のNi膜側ではメタンの分解が生じるが、上面のNi-Cu合金側ではメタンの分解が生じていない。



温度700℃における第一原理計算によるNi-Cu合金薄膜とメタンとの反応計算。

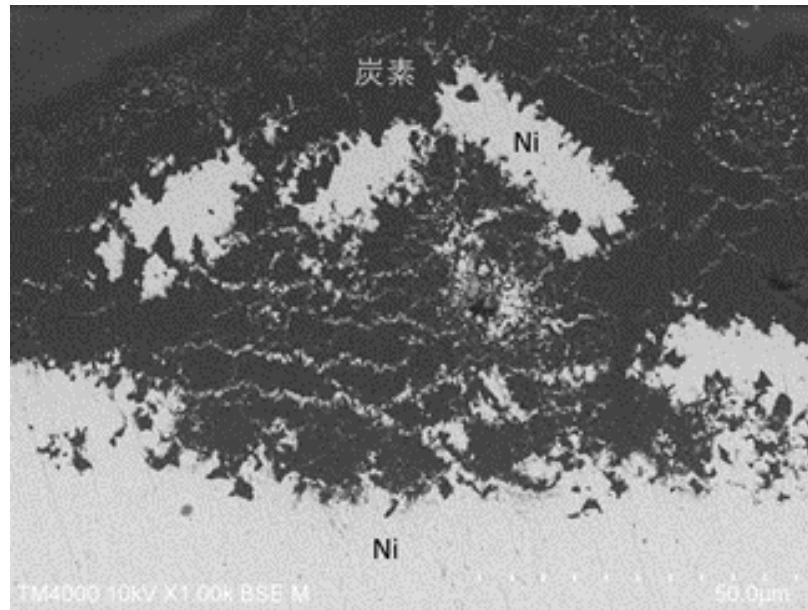
分子動力学ソフトLAMMPSによって、Ni膜の変化を調べた。メタンがNi膜表面で分解されると同時に、炭素と水素が膜内部に拡散し膜が非晶質化し劣化した。900℃では、膜中央部に水素集積サイトが出現した。



メタンとNi薄膜の反応計算。(a)600℃、計算開始2220ps後、(b)700℃、2070ps後、(c)800℃、1920ps後、(d)900℃、1661ps

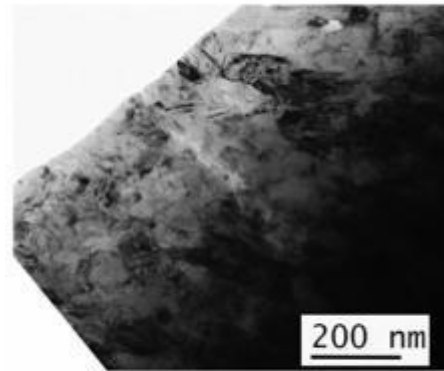
3. 研究開発成果について

Ni薄膜にCuを添加することにより、**高密度の粒界を通して炭素が膜内部に速やかに拡散することによる失活の抑制や微細な凹凸の形成による触媒反応面積の増大が生じる**ことが示唆された。Cuはメタンの化学的分解反応には直接的に寄与しないが、Ni薄膜の新生面の生成やNiの微細構造形成に大きく寄与することにより、メタン分解の触媒性能を高める効果があると推察された。

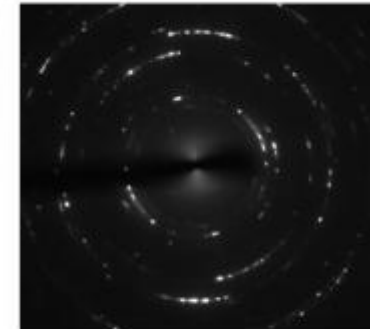


Ni (0.6mm) + Cu (1~2µm) + Ni (10µm) の薄膜を複層化した触媒を800℃で6日間メタンと反応させたサンプルの断面SEM像

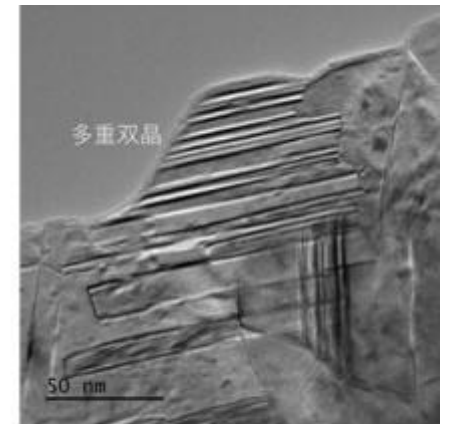
Ni膜は100~200nm程度の微細粒から成り、表面にランダムに配向している。微細なNi粒子どうしの結晶粒界やCuの双晶境界を拡散パスとして、メタンの分解により生じた炭素や水素の拡散が表面から膜内部に容易に生じることが推察される。



(a)



(b)



(c)

(a) Niめっき膜表面近傍の組織、(b) Niメッキ膜表面近傍の電子線回折図形、(c) Cu基板のTEM像

3. 研究開発成果について

■ 成果の意義

- 本技術により、既存の都市ガス導管網、LNGチェーンを利用した**需要地でのCO2フリー水素の製造が可能となる。**
- 本技術は、**DSS運転に対応する小型の水素製造システム**として、中小規模の水素需要家にも導入可能である。
- 本技術による生成炭素は、**純度が高く固体の状態**で排出されるため、有価性が高い。
- 本技術は、CCS等の他の「二酸化炭素回収・貯留」技術と比べて、保管コストが安い。

■ 特許や論文、学会発表等の取り組み

- 学会発表

日時 : 2022年2月25日

発表先 : 6th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering, CCE-2022, 22-26 February 2022, San Francisco, CA, USA (オンライン招待講演)

題目 : Surface atomic structural analysis of nickel plating films reacted with methane at high temperature using HRTEM-EELS

発表者 : 宮澤薫一[東京理科大学] 朝原誠[岐阜大学] 宮坂武志[岐阜大学] 長井拓郎[(国)物質・材料研究機構] 木本浩二[(国)物質・材料研究機構] 田中優実[東京理科大学]

- 特許

2021年8月4日	特願2021-127874	炭化水素分解用反応炉	株式会社伊原工業
2021年12月6日	特願2021-198150	炭化水素分解用反応炉	株式会社伊原工業

4. 今後の見通しについて

■ 実用化・事業化のイメージ

- ▶ 本水素製造装置は「構成が簡素である」「小型化に適する」「DDS運転に向いている」ことから、**CCSを利用できない中小規模の利用者にも適した装置**である。
- ▶ **既存の社会インフラを利用したオンサイト型水素利用システムの構築**に適合する。

■ 実用化・事業化に対する今後の課題と対応方針

- ▶ 金属板触媒の耐久性向上と基本原理の解明
- ▶ 生成炭素の用途拡大と高付加価値化
- ▶ 純水素利用に向けて、小型PSAの開発

■ 実用化・事業化に向けた具体的な取り組み

▶ 中小規模の熱利用事業者への普及

本事業で開発した水素収率50%の生成ガスで、メタン直接燃焼時と同一の熱量を発生させた場合、CO₂を約24%削減できる。燃料ガスのコストアップ分は、副産物の生成炭素の販売で補いやすい。

▶ バイオガス事業者・水素ステーション向けの中小規模の純水素利用分野への普及

純水素を燃料電池向けに利用する分野への普及を目指す。本事業で開発した装置は生成ガス中にCOを含まないため、水素を分離するPSAは、小型・簡素化しやすい。DDS運転に向いていること等が理由である。